

PCT/JP2004/017719

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.12.2004

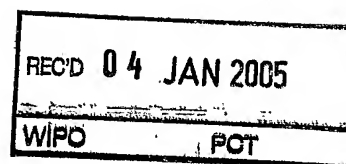
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 9 5 0 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 9 5 0 0]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

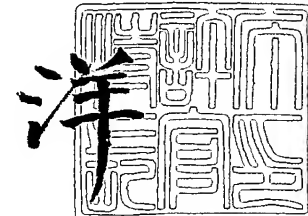


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 9 1 1 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 PTOA-15464
【提出日】 平成15年12月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/039 601
H01L 21/027
C08K 5/16

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 辻 裕光

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 遠藤 浩太郎

【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0217847

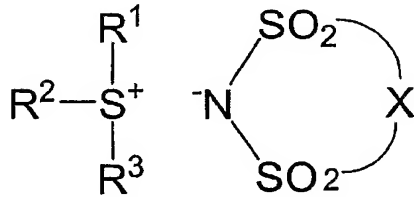
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) (i) フッ素原子又はフッ素化アルキル基と (ii) アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分と、

(B) 下記、一般式 (1)

【化 1】



(1)

[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し； $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

で表される少なくとも1種のスルホニウム化合物を含有する、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、

を含んでなることを特徴とするホトレジスト組成物。

【請求項 2】

さらに、含窒素有機化合物を含有する請求項1に記載のホトレジスト組成物。

【請求項 3】

さらに、有機カルボン酸、またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有する請求項1又は2に記載のホトレジスト組成物。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項に記載のホトレジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を形成し、選択的に露光し、前記露光後に加熱及び現像を施し、レジストパターンを形成する方法。

【請求項 5】

前記基板が、SiON膜を設けた基板であることを特徴とする請求項4に記載のレジストパターンを形成する方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リソグラフィーによる半導体集積回路のパターニングに用いられるホトレジスト組成物および該組成物を用いたレジストパターン形成方法に関するもので、詳しくは、特に F_2 エキシマレーザー光を用いた微細パターニングにおける、解像性、パターン形成性などのレジスト特性を向上させたホトレジスト組成物および該組成物を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

周知のように、リソグラフィーでは、実現しようとする半導体集積回路パターンの陰画または陽画パターンを反映したマスクを介して、短波長光を積層半導体基板上に塗布したホトレジスト層に照射（露光）する。この際ホトレジスト層に用いられるホトレジスト組成物は、照射光に反応してアルカリに対して不溶化（ネガ）もしくは溶解可能（ポジ）になる感光性ポリマーを主成分として含有している。上述したパターン光の照射後、露光によるレジスト層の反応を確実にするための加熱（post exposure bake、以下「PEB」と略することがある）を行い、続いて、現像して溶解可能な部分が除去されることにより、実現しようとする回路パターンを正確に反映したホトレジストパターン層を積層半導体基板上に形成する。この後、パターン化したホトレジスト層を加熱（post bake）により十分に硬化させて次工程のエッチングへの耐性を持たせることもある。エッチング工程では、パターン化したホトレジスト層をマスクとして積層半導体基板の表面層あるいは上部層をパターンに沿ってドライエッチングする。

【0 0 0 3】

このような工程を経て半導体集積回路のパターニングが行なわれることから、ホトレジスト組成物に第一に要求される特性は、まず微細なパターンを形成する特性、すなわち、解像性を得ることである。そこで、ArFエキシマレーザー光によるリソグラフィーにおいては、解像力、露光マージンの優れたポジ型レジスト組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0 0 0 4】

ところで現在、さらなる超微細なレジストパターンを得るための研究が行なわれている。中でも F_2 エキシマレーザーを用いたリソグラフィーは、将来の65nm以下の微細加工技術を担うものとして注目されている。

【0 0 0 5】

この次世代の光源となる F_2 エキシマレーザー光に用いるホトレジスト組成物においても、当然解像性が求められる。解像性を得るためにはレジスト層の表面部分ばかりでなく基板側の底面部分にまでパターン照射光が届き、照射部分のレジスト層を底面部分まで十分に感光させることができるような「照射光に対する透明性」を有することが必要である。すなわち、高い解像性を得るためには、 F_2 エキシマレーザー光の主要スペクトルである157nmに高い透明性が必要となる。

【0 0 0 6】

そこで、現在、ホトレジスト組成物を提供する技術分野では、フッ素（F）を導入することによって、波長157nmを主要スペクトルとする照射光に対する透明性を確保するとともに、露光後の現像特性を左右するアルカリ可溶性や、パターン転写解像性、そして耐エッチング性といったレジスト性能を兼ね備えた新規なポリマーの開発が進められている。

【0 0 0 7】

【特許文献1】 特開 2 0 0 2 - 3 4 1 5 3 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

現在、上記フッ素（F）を導入したポリマーにおいては、従来からKrFやArFレジスト組成物に用いられている酸発生剤として公知である、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いてレジスト組成物が調製されている。しかしながら、このレジスト組成物を使用した場合、F₂エキシマレーザーを用いて露光すると微細なレジストパターンは形成できるが、例えばレジストパターンのトップ部分が丸くなる等、レジストパターンの形状は不十分であった。

【0009】

ここで「解像性（解像度、解像力）」とは、微細なパターンを形成する能力をいい、「パターン形状」とは、形成されたパターンの形状をいうため、それらの指す意味内容は全く異なっている。そこで、新規なレジスト組成物を提供するためには、解像性とパターン形状性の双方を満たす必要があり、開発においては双方の検証が必須となる。

【0010】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、F₂エキシマレーザー光を用いた微細パターンの形成という未達成技術を提供するものである。すなわち、本発明の課題は、高解像性を維持しつつ、レジストパターンの形状の改善、すなわち、矩形性および膜減りを改善したホトレジスト組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を進めたところ、特定のフッ素（F）を導入したポリマーと特定の酸発生剤とを組み合わせることによって前記課題を解決するに至った。

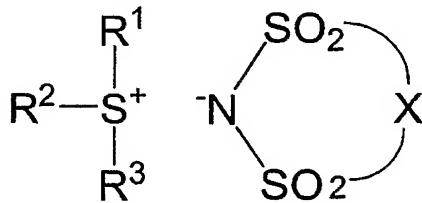
【0012】

すなわち、本願第1の発明は、

(A) (i) フッ素原子又はフッ素化アルキル基と (ii) アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分と、

(B) 下記、一般式(1)

【化1】



(1)

[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；R¹～R³は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、R¹～R³のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

で表される少なくとも1種のスルホニウム化合物を含有する、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含んでなることを特徴とするホトレジスト組成物である。

【0013】

また、本願第2の発明は、本願第1の発明のホトレジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を形成し、選択的に露光し、前記露光後に加熱及び現像を施し、レジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、高解像性を維持しつつ、フッ素（F）を導入したポリマーと従来のフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩とを含むホトレジスト組成物の欠点とされていたレジストパターンの矩形性および膜減りを改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

以下に、本発明の実施形態について説明する。

前記構成の本発明にかかるホトレジスト組成物におけるベースポリマーである重合体成分(A)は、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体である。重合体(A)は、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体であれば、限定されるものではないが、好ましくは酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(ポジ型)である。

【0016】

酸の作用によりアルカリ可溶性が変化すると、露光部における該重合体の変化であり、露光部にてアルカリ可溶性が増大すれば、露光部はアルカリ可溶性となるため、ポジ型レジストとして用いられ、他方、露光部にてアルカリ可溶性が減少すれば、露光部はアルカリ不溶性となるため、ネガ型レジストとして用いることができる。

【0017】

(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)とは、前記(i)と(ii)をと共に有する有機基が脂肪族環式基に結合しており、該環式基を構成単位中に有するものであればよい。

【0018】

該脂肪族環式基とは、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの単環又は多環式炭化水素から1個又は複数個の水素原子を除いた基などを例示できる。

【0019】

多環式炭化水素は、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個又は複数個の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でもシクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナンから水素原子を除き誘導される基が工業上好ましい。

【0020】

(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基としては、フッ素原子又は低級アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基などが挙げられるが、工業的には、フッ素原子やトリフルオロメチル基が好ましい。

【0021】

(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシ基であってもよいし、ヒドロキシ基を有するアルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基又はアルキル基のようなアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有アルキル基等が挙げられる。該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基又は該アルキル基としては、低級アルキルオキシ基、低級アルキルオキシ低級アルキル基、低級アルキル基が挙げられる。

【0022】

低級アルキルオキシ基としては、具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられ、低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられ、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0023】

また、前記 (i i) のアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有アルキル基における該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基又は該アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。好ましくは、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基又はアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、前記アルコール性水酸基含有アルキル基では、そのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基が挙げられる。

【0024】

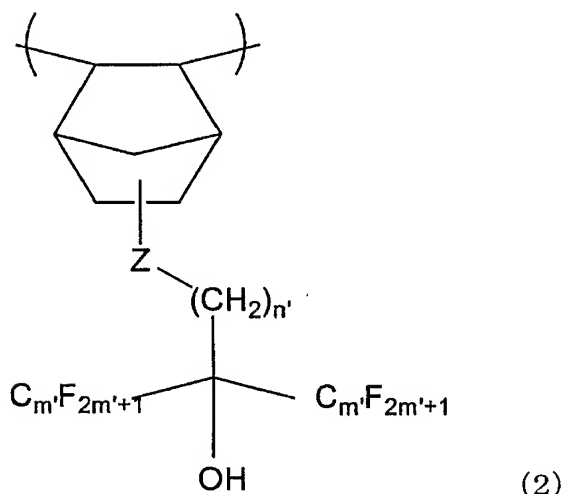
アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、 $(2-\text{ビス(トリフルオロメチル)}-2-\text{ヒドロキシ}-\text{エチルオキシ基})$ 、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、 $(3-\text{ビス(トリフルオロメチル)}-3-\text{ヒドロキシ}-\text{プロピルオキシ基})$ 等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 基、 $(2-\text{ビス(トリフルオロメチル)}-2-\text{ヒドロキシ}-\text{エチル基})$ 、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $(3-\text{ビス(トリフルオロメチル)}-3-\text{ヒドロキシ}-\text{プロピル基})$ 等が挙げられる。

【0025】

これらの (i) や (i i) の基は、前記脂肪族環式基に直接結合していればよい。特に、(a 1) 構成単位がアルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基がノルボルネン環に結合し、該ノルボルネン環の2重結合が開裂して形成される下記一般式(2)で表される単位が透明性とアルカリ可溶性及び耐ドライエッチング性に優れ、また工業的に入手しやすく好ましい。

【0026】

【化2】



【0027】

一般式(2)中、Zは、酸素原子、オキシメチレン基 $(-\text{O}(\text{CH}_2)-)$ 、または単結合であり、 n' と m' は、それぞれ独立して1~5の整数である。

【0028】

そして、そのような(a 1)単位と組み合わせて用いられる重合体単位は、これまで公知のものであれば、限定されない。ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重

合体 (A-1) として用いる場合、公知の酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリルエステルから誘導される構成単位 (a2) が解像性に優れるので好ましい。

【0029】

このような構成単位 (a2) としては、tert-ブチル (メタ) アクリレート、tert-アミル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸の第3級アルキルエステルから誘導される構成単位が挙げられる。

【0030】

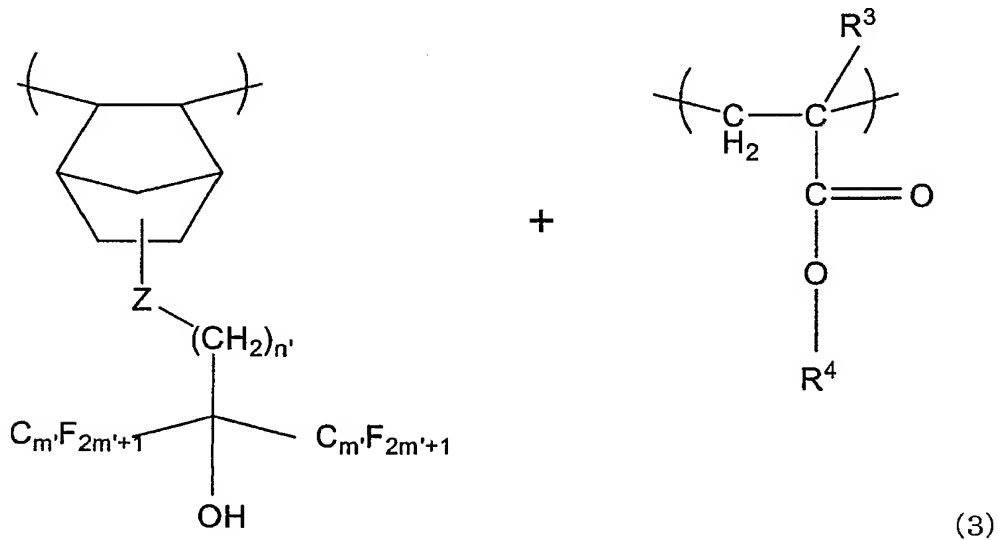
そして、本発明の重合体 (A) は、さらに重合体の透明性を向上させるフッ素化アルキレン構成単位 (a3) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (A-2) であってもよい。このような構成単位 (a3) を含むことにより、透明性がさらに向上する。該構成単位 (a3) としては、テトラフルオロエチレンから誘導される単位が好ましい。

【0031】

以下に、重合体 (A-1) と重合体 (A-2) を表す一般式 (3) および (4) を示す。

【0032】

【化3】

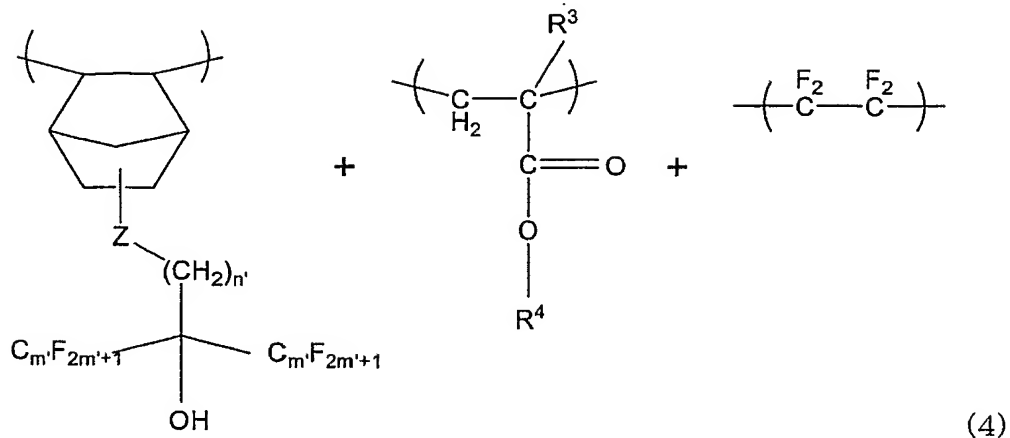


【0033】

一般式 (3) 中、Z, n', m' は前記一般式 (2) の場合と同じであり、R³ は水素原子またはメチル基であり、R⁴ は酸解離性溶解抑制基である。

【0034】

【化 4】



【0035】

一般式(4)中、Z、 n' 、 m' 、 R^3 および R^4 は前記一般式(3)の場合と同じである。

【0036】

また、前記した一般式(2)を含む重合体(A-1)と重合体(A-2)とは、異なる構造式であるが、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体の概念の中に含まれる以下のような構成単位を有するものでもよい。

【0037】

すなわち、構成単位(a1)において、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基は、脂肪族環式上にそれぞれ結合し、該環式基が主鎖を構成しているものである。

【0038】

該、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基としては、前記したものと同様なものが挙げられる。また、(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基である。

【0039】

このような単位を有する重合体(A)は、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される。該ジエン化合物としては、透明性、耐ドライエッチング性に優れた5員環や6員環を有する重合体を形成しやすいヘプタジエンが好ましく、さらには、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1,6-ヘプタジエン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)の環化重合により形成される重合体が工業上最も好ましい。

【0040】

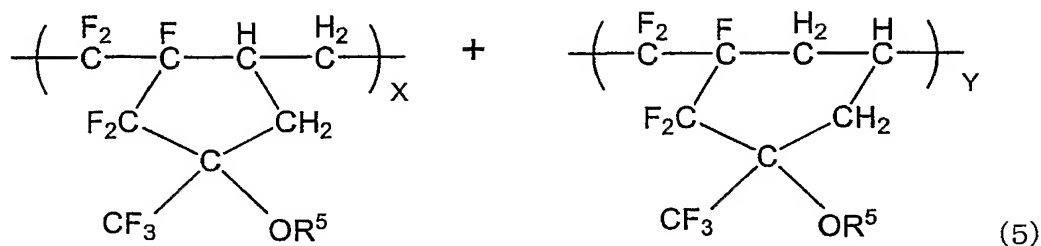
ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(A-3)として用いる場合、そのアルコール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構成単位(a4)を含んでなる重合体が好ましい。その酸解離性溶解抑制基としては、鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~15のアルキルオキシメチル基が、酸の解離性から好ましく、特にメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体の水酸基に対して、10~40%、好ましくは15~30%の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

【0041】

以下に、重合体(A-3)を表す一般式(5)を示す。

【0042】

【化5】



【0043】

一般式(5)中、 R^5 は水素原子またはC1～C15のアルキルオキシメチル基であり、特にメトキシメチル基が好ましい。 x 、 y はそれぞれ10～50モル%の範囲である。また、アルコール性水酸基の水素原子の保護率が異なった樹脂を混合して用いても良い。

【0044】

このような重合体(A)は、公知の方法によって合成できる。また、該(A)成分の樹脂のGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが5000～80000、さらに好ましくは8000～50000である。

【0045】

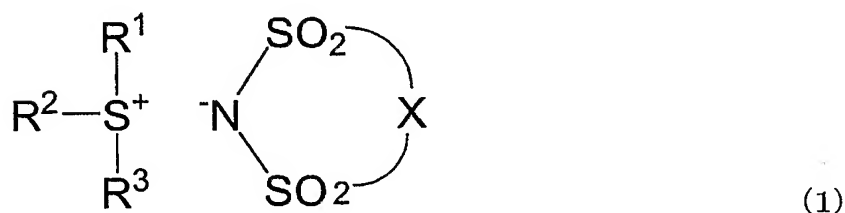
また、(A)成分は、1種または2種以上の樹脂から構成することができ、例えば、上述の(A-1)、(A-2)、及び(A-3)から選ばれる幾つかを2種以上混合して用いてもよいし、さらに、他に従来公知のホトレジスト組成物用樹脂を混合して用いることもできる。

【0046】

本発明は、(B)成分が、下記一般式(1)で表されるスルホニウム化合物(以下、スルホニウム化合物1という)を含有することを特徴とするものである。

【0047】

【化6】



【0048】

一般式(1)中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは3～5、最も好ましくは3である。Xのアルキレン基の炭素数が小さいほどレジスト溶媒への溶解性も良好であるため好ましい。

【0049】

また、Xのアルキレン基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【0050】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^1 \sim R^3$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^1 \sim R^3$ のうち、2以上がアリール

基であることが好ましく、 $R^1 \sim R^3$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。 $R^1 \sim R^3$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子等で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。

【0051】

$R^1 \sim R^3$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。これらの中で、 $R^1 \sim R^3$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

【0052】

本発明において、(B)成分は、高解像性、レジストパターン形状、膜減り抑制効果に優れることから、スルホニウム化合物1を含むことが必須である。

【0053】

(B)成分中、スルホニウム化合物1から選ばれる少なくとも1種の割合は、その合計量として、(B)成分全体の25～100質量%が好ましく、30～100質量%がより好ましい。25質量%以上であることにより、本発明の効果が充分なものとなる。

【0054】

本発明において、(B)成分は、さらに、従来化学増幅型のレジストにおいて使用されている公知の酸発生剤を含有してもよい。酸発生剤は、これまでヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩、オキシムスルホネート類、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジルスルホネート類、イミノスルホネート類、ジスルホン類など多種のものが知られているので、このような公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。その中でも、特にフッ化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩（以下、オニウム塩系酸発生剤という）が、発生する酸の強度が強いことから、好適である。かかるオニウム塩系酸発生剤のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいモノまたはジフェニルヨードニウム、モノ、ジ、またはトリフェニルスルホニウム；ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムなどが好ましい。

【0055】

また、かかるオニウム塩系酸発生剤のアニオンは、炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3の直鎖状のアルキル基の水素原子の一部、または全部がフッ素原子で置換されたフッ化アルキルスルホン酸イオンが、安全性が高いことから好ましい。炭素数が7以下であることにより、スルホン酸としての強度も高くなる。

【0056】

また、該フッ化アルキルスルホン酸イオンのフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。このようなものとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートなどが挙げられる。

【0057】

このようなオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ト

リ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらのオニウム塩系酸発生剤は1種単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0058】

(B)成分としてオニウム塩系酸発生剤をスルホニウム化合物1から選ばれる少なくとも1種と混合して用いる場合、オニウム塩系酸発生剤の割合は、10~75質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましい。上記範囲内のオニウム塩系酸発生剤を配合することにより、LER(ラインエッジラフネス)や現像欠陥等が生じにくいものとなる。また、オニウム塩系酸発生剤とスルホニウム化合物1から選ばれる少なくとも1種との混合比率(質量比)は1:9~9:1、好ましくは1:5~5:1、最も好ましいのは1:2~2:1である。上記の比率で酸発生剤を混合して用いることで、LERや現像欠陥が生じにくいものとなる。なお、「LER」とは、現像後のレジストパターンにおいて、例えばラインアンドスペースパターンの側壁に形成される不均一な凹凸を意味する。

【0059】

(B)成分は、(A)成分100質量部に対して0.1~30質量部、好ましくは0.5~20質量部、さらに好ましくは1~10質量部の割合で用いられる。下限値未満では像形成がなされず、30質量部をこえると均一な溶液となりにくく、保存安定性が低下するおそれがある。

【0060】

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(C)(以下、(C)成分という)に溶解させて製造することができる。(C)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

【0061】

例えば、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

【0062】

使用量は特に限定されないが、基板等に塗布可能な濃度、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2~20質量%、好ましくは5~15質量%の範囲内とされる。

【0063】

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級脂肪族アミ

ンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

【0064】

ここで、脂肪族アミンとは、炭素数15以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノール等の第3級アルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

【0065】

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E) (以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

【0066】

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

【0067】

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にサリチル酸、フェニルホスホン酸が好ましい。

【0068】

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

【0069】

さらに、フッ素原子を有する溶解抑止剤を加えてもよい。具体的には、例えば、少なくともひとつのフッ素原子が結合し、かつ酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増加する好ましくは分子量100以上500以下の低分子量フェノール、アルコールあるいはカルボン酸化合物における該フェノール、アルコールあるいはカルボン酸の水酸基の水素原子の一部を酸に不安定で、アルカリに対する溶解抑制能を有する置換基(酸解離性溶解抑制基)で置換した化合物を挙げることができる。

【0070】

このような酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状又は環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

【0071】

具体的にはtert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基のような第3級アルコキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メトキシメチル基、tert-アミルオキシメチル基、4-tert-ブチル-シクロヘキシルオキシメチル基のような鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~15のアルキルオキシメチル基が挙げられる。

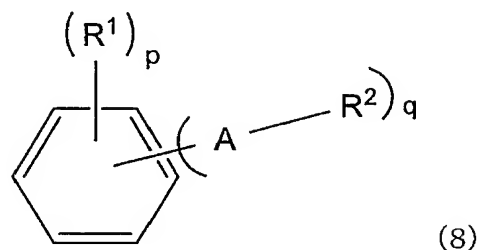
【0072】

このような化合物としては、例えば、一般式(8)および(9)で表される化合物を挙

げることができる。

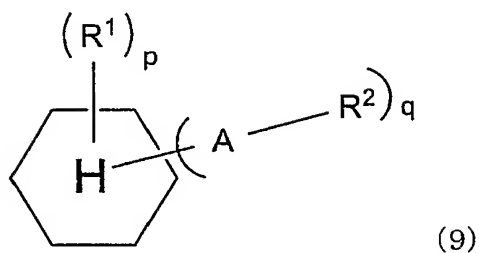
【0073】

【化7】



【0074】

【化8】



【0075】

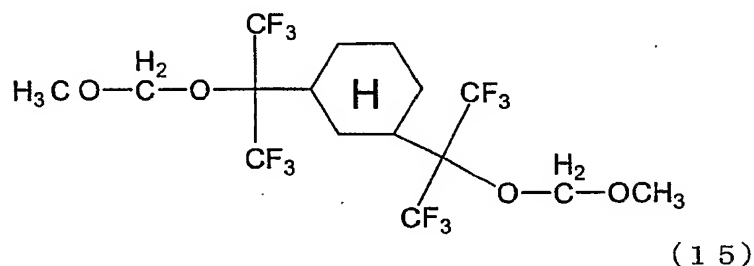
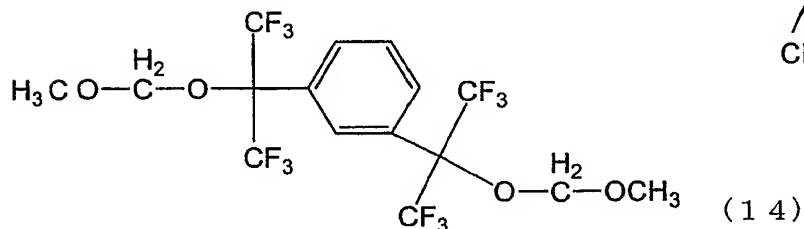
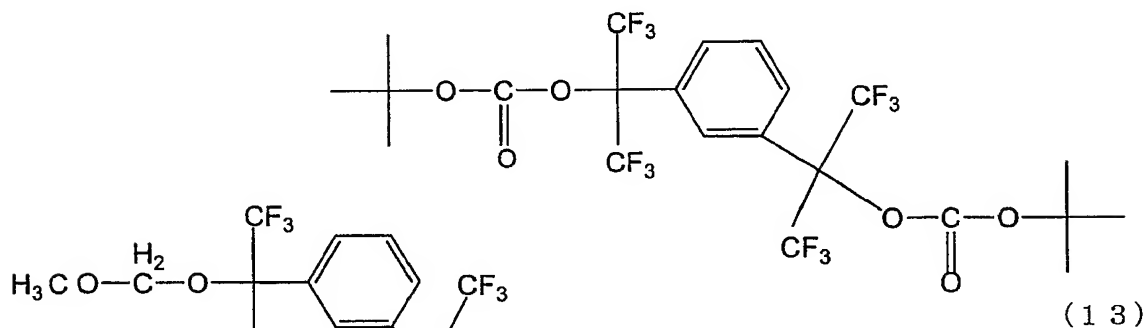
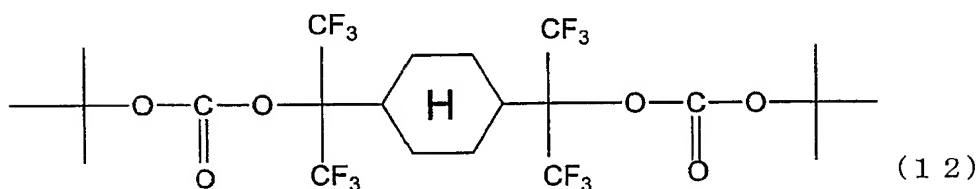
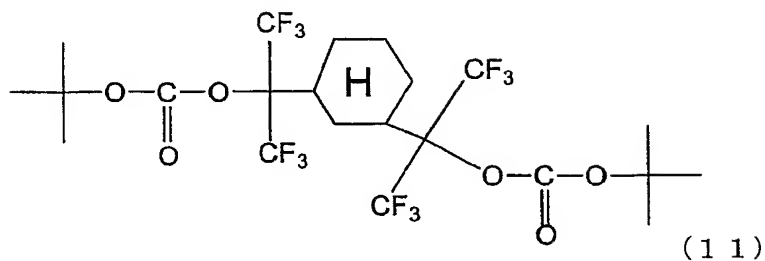
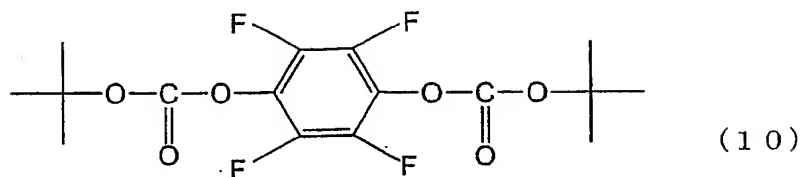
R^1 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、フッ素原子であり、 R^2 は酸解離性溶解抑制基、 A は $-C(C_nF_{2n+1})-$ 、 $-(C_mF_{2m+1})-O-CO-O-$ 、 $-(C_mF_{2m+1})-O-$ 、又は $-O-CO-O-$ であり、 n 、 m 、 p 及び q はそれぞれ独立して1~4の整数である。但し、 A が $-O-CO-O-$ のときは、 R^1 はフッ素原子である。

【0076】

これら一般式で示される化合物の具体例としては、下記化学式(10)~(15)で表される化合物等を挙げることができる。

【0077】

【化9】



【0078】

また、その他の具体的な化合物としては、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ[(1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4, 4'-[2, 2'-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-tert-ブチルエステル等が挙げられる。

【0079】

これらの中でも、前記(10)～(15)で表される化合物は、透明性が高く、微細な

パターン形状の矩形性に優れることから、好ましい。

【0080】

前記酸解離性溶解抑制基 R^2 は、鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1～15 のアルキルオキシメチル基又は第 3 級アルキル基が好ましい。中でも、前記化学式 (13) や (14) で表される化合物が好ましい。

【0081】

本発明にかかるホトレジスト組成物における溶解抑止剤の添加量は、主成分ポリマー (A) 成分 100 重量部に対して、2～30 重量部、好ましくは 3～10 重量部が適当である。溶解抑止剤の添加量が 2 重量部を下回ると溶解抑止効果が認められない。逆に添加量が 30 重量部を超えると、レジストの耐熱性が低下してしまう。

【0082】

溶解抑止剤は、フッ素原子を含有することにより、157 nm 波長光に対する透明性が格段に向上し、解像性が向上する。

【0083】

また、本発明のホトレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0084】

本発明のレジストパターンを形成する方法は、上記説明したホトレジスト組成物を用いて、通常のリソグラフィプロセスによりレジストパターンを形成するものである。そのような方法とは、まず、基板上にホトレジスト組成物を回転塗布などにより塗布して、乾燥させレジスト膜を形成する。次いで、マスクパターンを介して選択的に露光し、露光後加熱する。最後にアルカリ水溶液にて現像し、レジストパターンが形成される。なお、さらにポストベーク処理を必要に応じて行ってもよい。光源としては、 F_2 エキシマレーザー光が好ましい。

【0085】

前記基板には、有機又は無機の反射防止膜、 $SiON$ 、窒化ケイ素 (SiN)、四窒化三ケイ素 (Si_3N_4) 等の各種薄膜を設けた基板が用いることができる。また、露光に用いる波長は、特に限定されず、 ArF エキシマレーザー、 KrF エキシマレーザー、 F_2 エキシマレーザー、 EUV (極紫外線)、 VUV (真空紫外線)、 EB (電子線)、 X 線、軟 X 線等の放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、特に、 F_2 エキシマレーザーに対して有効である。

【実施例】

【0086】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

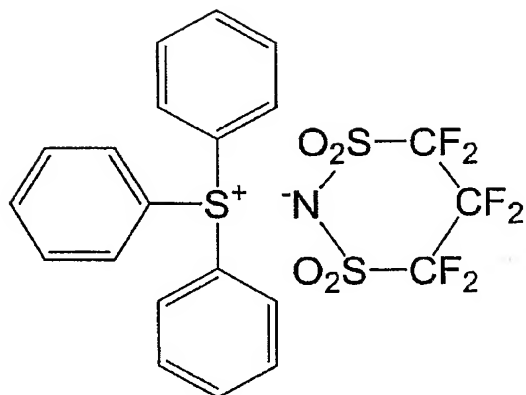
【0087】

<実施例 1>

フッ素含有ポリマー (上記一般式 (5) の R^5 の 20% がメトキシメチル基で保護されたもので、 $X:Y=50:50$ (モル比)) 100 重量部と、下記一般式 (16) の酸発生剤 5 重量部と、トリエタノールアミン 0.1 重量部と、サリチル酸 0.1 重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 1300 重量部に投入し、混合して、ホトレジスト組成物を得た。

【0088】

【化 10】



(16)

【0089】

レジスト膜を形成するための基板として、SiONの薄膜が形成されたシリコンウエーハを用いた。この基板に、前述のホトレジスト組成物をスピンコーティングにより均一に塗布し、90℃で90秒間加熱し、乾燥させて、180nmの膜厚のレジスト膜を得た。

【0090】

前記レジスト膜にF₂エキシマレーザー露光装置（Exitex社製 NA=0.85、1/2輪帯）を用いてF₂エキシマレーザー（波長157nm）をマスクを介して選択的に露光した。

【0091】

前記選択的露光後、120℃にて90秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%濃度の溶液でパターンの現像を行った。現像温度は23℃、現像時間は60秒間であった。現像後、脱イオン水にて洗浄を行い、乾燥した。

【0092】

走査型電子顕微鏡（SEM）により確認したところ、基板には、200nm Pitchのライン・アンド・スペース（1:1.5）のパターンが形成された（ライン部が80nm、スペース部が120nm）。この時の感度は24.6mJ/cm²であった。このパターンのラインの断面形状を観察したところ、はっきりした矩形を呈していた。また、膜減りは認められなかった。

【0093】

<比較例1>

上記一般式（16）の酸発生剤の代わりに、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート5.0質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして、パターンの形成を試みた。

【0094】

走査型電子顕微鏡（SEM）により確認したところ、基板には、200nm Pitchのライン・アンド・スペース（1:1.5）のパターンが形成された（ライン部が80nm、スペース部が120nm）が、レジストパターンのTOPが丸みを帯びており、膜減りが認められた。この時の感度は12.0mJ/cm²であった。

【産業上の利用可能性】

【0095】

以上のように、本発明にかかるホトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法は、リソグラフィによる半導体集積回路のパターニングに有用であり、特に、F₂エキシマレーザー光を用いた微細パターニングに適している。

【書類名】要約書

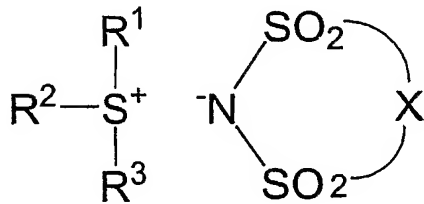
【要約】

【課題】解像性は維持しつつ、レジストパターンの形状、すなわち、矩形性および膜減りを改善したホトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】(A) (i) フッ素原子又はフッ素化アルキル基と (ii) アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分と、

露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) として、少なくとも以下、一般式 (1)

【化 1】



(1)

[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し； $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

で表される少なくとも1種のスルホニウム化合物とを含んでなることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 5 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社